



**Refractory composition based on a molten mixture of alumina, zirconia and silica (AZS)**

**N° de brevet:** DE3842280  
**Date de publication:** 1989-06-29  
**Inventeur:** MCGARRY CHARLES NICHOLAS (US);  
WEHRENBURG THOMAS MILTON (US); DRAKE  
DOUGLAS ALAN (US); LAWSON GARRY LEE (US)  
**Demandeur:** CORHART REFRACTORIES CO (US)  
**Classification:**  
- internationale: C04B35/101; C04B35/105; C04B35/106; C04B35/12;  
F27D1/00; C04B35/01; C04B35/101; F27D1/00;  
(IPC1-7); C03B5/42; C04B35/66; C04B35/68  
- européenne: C04B35/105; C04B35/106; C04B35/12; F27D1/00A1  
**N° de demande:** DE19883842280 19881215  
**Numéro(s) de priorité:** US19870133537 19871216

Également publié en tant que:

 JP1192761 (A)  
 FR2624851 (A1)

Signaler une erreur sur les données

## Abrégé pour DE3842280

The invention describes refractory compositions based on a molten mixture of alumina, zirconia and silica (AZS), which are suitable for the production of ceramically or chemically bonded refractory articles, and these themselves. The refractory compositions consist essentially of a) 40-85 % by weight of grain of a molten mixture of alumina, zirconia and silica (AZS) and b) 15-60 % by weight of a component selected from the group consisting of (i) 10-20 % by weight of active alumina and (ii) a mixture of active alumina and chromium oxide, with the proviso that the active alumina is present in an amount of 10-20 % by weight and the chromium oxide is present in an amount of 0-40 % by weight, in each case based on the refractory mixture. o

Données issues de la base de données esp@cenet - Worldwide

⑩ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑪ **Offenlegungsschrift**  
**DE 3842280 A1**

②① Aktenzeichen: P 38 42 280.8  
②② Anmeldetag: 15. 12. 88  
②③ Offenlegungstag: 28. 6. 89

⑤① Int. Cl. 4:  
**C 04 B 35/66**  
C 04 B 35/68  
C 03 B 5/42

DE 3842280 A1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③④  
16.12.87 US 133537

⑦① Anmelder:  
Corhart Refractories Corp., Louisville, Ky., US

⑦④ Vertreter:  
von Fünar, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Ebbinghaus,  
D., Dipl.-Ing.; Finck, K., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.,  
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦② Erfinder:

McGarry, Charles Nicholas, Clarksville, Ind., US;  
Wehrenberg, Thomas Milton, Jeffersonville, Ind.,  
US; Drake, Douglas Alan; Lawson, Garry Lee,  
Louisville, Ky., US

⑤④ Feuerfeste Mischung auf der Basis eines geschmolzenen Gemisches aus Ton-, Zirkon- und Kiesel-erde (AZS)

Beschrieben werden feuerfeste Mischungen auf der Basis eines geschmolzenen Gemisches aus Ton-, Zirkon- und Kiesel-erde (AZS), die geeignet sind für die Herstellung von keramisch oder chemisch gebundenen Feuerfesterzeugnissen und diese selbst. Die Feuerfestmischungen bestehen im wesentlichen aus a) 40-85 Gew.-% Korn eines geschmolzenen Gemisches aus Ton-, Zirkon- und Kiesel-erde (AZS) und b) 15-60 Gew.-% einer Komponente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (i) 10-20 Gew.-% aktive Tonerde und (ii) einem Gemisch aus aktiver Tonerde und Chromoxid, mit der Maßgabe, daß die aktive Tonerde in einer Menge von 10-20 Gew.-% und das Chromoxid in einer Menge von 0-40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die feuerfeste Mischung, vorliegen.

DE 3842280 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine feuerfeste Mischung auf der Basis eines geschmolzenen Gemisches aus Ton-, Zirkon- und Kieselerde (AZS), die für die Herstellung keramisch oder chemisch gebundener Feuerfesterzeugnisse geeignet ist, sowie daraus hergestellte Erzeugnisse.

Das allgemeine Prinzip der erneuten Verbindung von zerkleinertem geschmolzenem AZS-Korn ist allgemein bekannt. Für die verschiedensten Verwendungszwecke wurden zahlreiche zerkleinertes geschmolzenes AZS-Korn und andere Stoffe enthaltende Mischungen entwickelt (siehe z. B. US-PS 41 19 472 und die darin zitierten PS'en).

Die in der US-PS 41 19 472 offenbarte Mischung ist gekennzeichnet durch ihre hohe Korrosionsbeständigkeit bei Kontakt mit geschmolzenem Glas und Alkali und für ihre hohe Biegefestigkeit bei Raumtemperatur vor und in vielen Fällen auch nach starker Temperaturwechselbeanspruchung. Die Mischung der US-PS 41 19 472 besteht aus (A) 25–60 Gew.-% geschmolzenem, vergossenem feuerfestem AZS-Grobkorn, (B) 0–38 Gew.-% geschmolzenem, vergossenem feuerfestem AZS-Mittelkorn und (C) 30–50 Gew.-% wenigstens einer Komponente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (1) 0–50 Gew.-% geschmolzenem, vergossenem feuerfestem AZS-Feinkorn und (2) 0–30 Gew.-% wenigstens einer Komponente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (a) Tonerde von wenigstens 90 Gew.-% 44 µm (–325 Tyler mesh), wenigstens 98,5 Gew.-%  $Al_2O_3$  und nicht mehr als 0,5 Gew.-%  $Na_2O$ , und (b) Chromoxid  $Cr_2O_3$  von wenigstens 95 Gew.-% 44 µm (–325 Tyler mesh). Die Feuerfestmischung der US-PS 41 19 472 verwendet keine aktive Tonerde. Trotz der verbesserten Eigenschaften dank der feuerfesten Mischungen der US-PS 41 19 427 besteht nach wie vor ein Bedarf an einer Feuerfestmischung mit höherer Korrosionsbeständigkeit gegenüber Glas und höherer Lebensdauer in Glasöfen. Dies wurde mit den erfindungsgemäßen Feuerfestmischungen durch Verbesserung der Bindungsmatrix erzielt. Aus den erfindungsgemäßen Feuerfestmischungen hergestellte Erzeugnisse sind besser als die aus den bekannten Mischungen hergestellten Erzeugnisse, da sie höhere Korrosionsbeständigkeit gegenüber Glas aufweisen und dabei die wertvollen Eigenschaften wie Temperaturwechselbeständigkeit erhalten bleiben.

Die Erfindung betrifft eine feuerfeste Mischung, die für die Herstellung keramisch oder chemisch gebundener Feuerfesterzeugnisse geeignet ist. Die erfindungsgemäßen Feuerfesterzeugnisse sind gekennzeichnet durch hohe Korrosionsbeständigkeit und die Beständigkeit gegen über raschem Temperaturwechsel.

Die erfindungsgemäßen Feuerfestmischungen bestehen im wesentlichen aus

- a) 40–85 Gew.-% Korn eines geschmolzenen Gemisches aus Ton-, Zirkon- und Kieselerde (AZS) und
- b) 15–60 Gew.-% einer Komponente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (i) aktive Tonerde und (ii) einem Gemisch aus aktiver Tonerde und Chromoxid, mit der Maßgabe, daß die aktive Tonerde in einer Menge von 10–20 Gew.-% und das Chromoxid in einer Menge von 0–40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die feuerfeste Mischung, vorliegen.

Die Feuerfestkomponente aus geschmolzener AZS-Mischung der Körner in den erfindungsgemäßen Feuerfestmischungen haben eine Dreiphasenmikrostruktur aus ineinanderfließenden Kristallen einer Korundphase ( $\alpha$ -Tonerde) und einer Baddeleyit-Phase (Zirkonerdephase) mit dazwischengeschalteter interkristalliner Glasphase. Diese macht ca. 15–30, vorzugsweise 20–30 Vol.-% der Feuerfestkomponente aus geschmolzener AZS-Mischung aus. Diese hat vorzugsweise eine Oxidanalyse von 32–42 Gew.-%  $ZrO_2$ , 12–16,5 Gew.-%  $SiO_2$ , 45–50 Gew.-%  $Al_2O_3$ , 1–3 Gew.-%  $Na_2O$  und bis zu 7 Gew.-% andere Bestandteile. Die anderen Bestandteile können zum Beispiel  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CaO$ ,  $K_2O$ ,  $B_2O_3$  und  $MgO$  sein. Die AZS-Mischung wird vorzugsweise bis auf 4760 µm (–4 Tyler mesh) zerkleinert und zwar so, daß sich eine Mischung aus Grob- und Mittelkorn ergibt.

Die aktive Tonerde macht ca. 10–20 Gew.-%, vorzugsweise ca. 13–17 Gew.-% der erfindungsgemäßen Feuerfestmischung aus. Aktive Tonerde ist bekanntlich aus feinen, gesinterten Korundkristallen zusammengesetzt. Ihre hohe spezifische Oberfläche und die geringe Kristallgröße machen sie thermisch reaktionsfähig. Die durchschnittliche Teilchengröße der aktiven Tonerde kann sich zwischen 4 und 0,5 µm bewegen. Die besten Ergebnisse wurden bis heute bei Verwendung von Tonerde mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von ca. 1,5 µm erzielt.

Das Chromoxid, das 0–45 Gew.-% der erfindungsgemäßen Feuerfestmischung ausmacht, ist vorzugsweise von Pigmentqualität. Es kann aber auch Chromoxid von geringerem Reinheitsgrad (wie zum Beispiel von metallurgischer Qualität) verwendet werden.

Zur Herstellung von Erzeugnissen aus den Feuerfestmischungen kann das Gemisch aus AZS-Korn, aktiver Tonerde und Chromoxid keramisch gebunden werden, das heißt mit geeigneten organischen Bindemitteln und Schmiermitteln (wie zum Beispiel Ligninsulfonat, Polyethylenglykol, Paraffine usw.) gemischt, geformt und bei hohen Temperaturen, wie zum Beispiel bei ca. 1499°C (2730°F) oder darüber gebrannt werden. Alternativ kann ausgezeichnetes Betriebsverhalten erzielt werden durch chemische Bindung der Stoffe, indem man sie zum Beispiel mit etwa 4 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, AZS-Mischung plus aktive Tonerde plus Chromoxid, Monoaluminium- oder Monochromphosphatlösungen mischt, die erhaltene Mischung formt und das geformte Gemisch bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (zum Beispiel bei ca. 141–816°C (285–1500°F) brennt. Bevorzugt ist die Verwendung einer Monoaluminiumphosphatlösung, die eine 40–60%ige wäßrige Lösung mit einem Gehalt von etwa 4,5–10,0%  $Al_2O_3$  und etwa 23–50%  $P_2O_5$  darstellt. Die Erzeugnisse können mit Erfolg mit Hilfe von Rüttelpressen, mechanischen und isostatischen Pressen sowie mit anderen bekannten Pressen und Formverfahren hergestellt werden.

Ein Verwendungsbereich für die erfindungsgemäßen Feuerfestmischungen ist die Glasindustrie, wo sie für Seitenwände, Pflasterungen, Überzüge, Öffnungen, Schornsteine und Regeneratoren Verwendung finden können. Sie sind insbesondere geeignet für Elektroöfen (Schmelzöfen vom Cold-crown-Typ), Seitenwände und

Schutzblöcke für Öffnungen, von denen außerordentlich hohe Temperaturwechselbeständigkeit und Beständigkeit gegenüber Glas mit hohem Alkaligehalt (Wollfaserglas) gefordert sind, oder für andere Verwendungszwecke, bei denen eine Beständigkeit gegenüber hochkorrosiven Schlacken gefordert ist. Die erfindungsgemäßen Mischungen, die kein Chromoxid enthalten, sind außerdem geeignet für die Verwendung in der Glasindustrie in Bereichen mit weniger starkem Glaskontakt und Bereichen, in denen sie nicht mit Glas in Berührung kommen und wo eine hohe Beständigkeit gegenüber Angriff durch Alkali erforderlich ist und wo das Chromoxid aufgrund der Färbung des Glases nicht akzeptiert werden kann. 5

Die in den nachfolgenden Beispielen genannten Daten wurden durch folgende Testverfahren ermittelt:

Bruchfestigkeit	nach ASTM C-133	10
Rohdichte	nach ASTM C-20-74	
Scheinbare (offene) Porosität	nach ASTM C-20-74 modifiziert	

#### Temperaturwechselbeständigkeit 15

Die Temperaturwechselbeständigkeit wurde ermittelt, indem man Proben von 2,54 cm × 2,54 cm × 7,62 cm (1 Zoll × 1 Zoll × 3 Zoll) wechselweise 15 Minuten lang innerhalb eines mit Gas betriebenen Ofens bei 1400°C hielt und danach 15 Minuten lang außerhalb des Ofens, bis infolge von Ribbildung oder Platzen durch Wärme- einwirkung bei der Probe ein Gewichtsverlust von wenigstens 5% festgestellt wurde. 20

#### Wollfaserglas-Korrosion

Ein Stab 1 cm × 1 cm × 5 cm wurde 3 Tage lang entsprechend dem Verfahren nach ASTM C-621 auf 1450°C in Wollfaserglas erwärmt. 25

#### Natron-Kalk-Glas-Korrosion

Ein Stab 1 cm × 1 cm × 5 cm wurde 3 Tage lang entsprechend dem Verfahren nach ASTM C-621 auf 1400°C in Natron-Kalk-Glas erhitzt. 30

Die in den Beispielen verwendete AZS-Mischung hatte folgende chemische Zusammensetzung: 32–42 Gew.-%  $ZrO_2$ , 12–16,5 Gew.-%  $SiO_2$ , 45–50 Gew.-%  $Al_2O_3$ , 1–3 Gew.-%  $Na_2O$ , max. 7% übrige Bestandteile.

Eine AZS-Mischung mit kontinuierlicher Verteilung, wie sie in den Beispielen verwendet wurde, umfaßte sowohl Grob- als auch Mittelkorn und wies folgende Teilchengrößenverteilung auf: 35

#### Kontinuierliche AZS-Korn-Verteilung

mm (Tyler Mesh No.)	Gesamtgew.-% auf dem Sieb Bereich	40
4,76 (4)	0,1	
3,36 (6)	0,3–15,3	
2,38 (8)	20,0–34,4	
2,00 (10)	35,8–50,7	
1,68 (12)	53,9–58,9	45
1,41 (14)	58,8–65,3	
0,84 (20)	66,8–73,8	
0,638 (28)	72,8–79,4	
4,20 (35)	76,7–83,5	
4,20 (–35)	16,5–23,3	50

Alternativ werden in den Beispielen auch AZS-Mischungen mit folgender Korngrößenverteilung ohne Mittelkorn verwendet: 55

#### 6 × 10-AZS-Grobkorn

mm (Tyler Mesh No.)	Gesamtgew.-% auf dem Sieb Bereich	60
4,76 (4)	Spuren	
3,36 (6)	0–3	
2,38 (8)	30–35	
2,00 (10)	55–75	
1,68 (12)	75–90	
0,84 (20)	96–100	65
0,84 (–20)	0–4	

	mm (Tyler Mesh No.)	Gesamtgew.-% auf dem Sieb Bereich	
		Min.	Max.
5	3,36 (6)	Spuren	
10	2,38 (8)	Spuren	
	2,00 (10)	0,2	0,8
	1,68 (12)	—	10
	0,84 (20)	18	48
	0,638 (28)	31	64
15	0,42 (35)	41	75
	0,295 (48)	—	83
	0,149 (100)	67	91
	0,074 (200)	78	95
	0,074 (—200)	5	22

Die in den Beispielen verwendete aktive Tonerde hat eine durchschnittliche Teilchengröße und eine durchschnittliche Endkristallgröße von 1,5 µm und weist die folgende typische chemische Zusammensetzung auf:

	Komponenten	Gew.-%
25	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,7
	Na <sub>2</sub> O	0,08
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
	CaO	0,02
30	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
	MgO	0,00
	Übrige Oxide	0,17

Die in den Beispielen als "Cal-325 M" bezeichnete Tonerde ist gebrannte Tonerde mit einer Teilchengröße von 0,044 mm (—325 mesh) und die als "Tab-325 M" bezeichnete ist plättchenförmige Tonerde mit einer Teilchengröße von 0,044 mm (—325 mesh).

Das in den Beispielen verwendete Chromoxid hat Pigmentqualität (98% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und eine sedigraphanalytisch ermittelte mittlere Korngröße von 2 bis 6 µm.

Die in den Beispielen beschriebenen Mischungen werden in einem Mischer vom Typ Simpson gemischt, um die einzelnen Trockenkomponenten gleichmäßig zu verteilen. Danach werden den Mischungen organische Bindemittel zugesetzt, wonach die Mischungen zu Erzeugnissen verpreßt und bei Temperaturen von über 1499°C (2730°F) gebrannt werden. Alternativ dazu können bei phosphatgebundenen Mischungen flüssige Phosphatlösungen anstelle der organischen Bindemittel zugesetzt werden, um die erforderliche Grünfestigkeit zu verleihen und als Bindemittel zu wirken, bis dann die Erzeugnisse bei niedriger Temperatur (141—816°C/285—1500°F) gebrannt werden.

#### Beispiel 1

Erfindungsgemäße keramisch gebundene, Chromoxid enthaltende feuerfeste Mischungen werden bereit, mit organischen Bindemitteln (3,5—4,5 Gew.-% Ligninsulfonat und 1% Polyethylenglycollösung, bereit durch Lösen von Polyethylenglycol mit einer Molekularmasse von 20 000 in Wasser bei einer Konzentration von 20 Gew.-%) gemischt, verpreßt und bei über 1499°C (2730°F) gebrannt. Hergestellt und verarbeitet wurden außerdem auf dieselbe Weise vergleichbare Mischungen (Vergleichsbeispiele A, B und C), jedoch ohne aktive Tonerde. Die einzelnen Angaben zu diesen Mischungen und ihre physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

	1	A	B	C	
AZS-KORN					5
6 x 10 mesh, %	40,0	40,0	40,0	40,0	
— 10 mesh, %	15,0	30,0	15,0	15,0	
TONERDE					10
Cal-325 M, %		15,0	15,0		
Tab-325 M, %				15,0	
Aktiv, %	15,0				
CHROMOXID, %	30,0	15,0	30,0	30,0	15
ORGANISCHE BINDEMITTEL, %	5,5	5,0	4,5	5,5	
PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN					
Scheinbare (offene) Porosität, %	17,5	16,2	20,5	18,3	
Rohdichte g/cm <sup>3</sup>	3,33	3,01	3,22	3,28	20
Rohdichte lb/ft	208	188	201	205	
Bruchfestigkeit bei Raumtemperatur					
N/cm <sup>2</sup>	3093	3445	3093	3304	
(psi)	(4400)	(4900)	(4400)	(4700)	
Temperaturwechselbeständigkeit	20 +	20 +	16-3/4	16-3/4	25
(Temperaturwechsel von 1400° C auf RT)					
Wollfaserglas-Korrosion, mm	0,83	1,485	0,83	0,86	

Die Mischungen nach Beispiel 1 und die Mischungen nach Vergleichsbeispiel B und C haben alle bessere Glaskorrosionsbeständigkeit als die Mischung nach Vergleichsbeispiel A. Die Mischung nach Beispiel 1 ist jedoch besser als die anderen Mischungen, da ihre Tendenz, bei der Glasherstellung "Steine" (feuerfeste Teilchen) zu bilden, erheblich geringer ist als bei den übrigen Mischungen. Außerdem zeigt die Mischung nach Beispiel 1 geringere Größenänderung während des Brennvorgangs als die übrigen Mischungen, weshalb sie leichter herzustellen ist.

## Beispiel 2—7

Erfindungsgemäße Feuerfestmischungen wurden bereitete, mit flüssigen Phosphatlösungen gemischt und bei niedrigen Temperaturen gebrannt (Beispiel 2—7). Ebenso wurden Vergleichsmischungen, jedoch ohne Verwendung von aktiver Tonerde, hergestellt und auf dieselbe Weise behandelt (Vergleichsbeispiele D, E, F und G). Die genauen Angaben zu diesen Mischungen und ihre physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2

	2	3	4	D	E
5					
AZS*, %	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0
Tonerde					
Cal-325 M, %				15,0	
Tab-325 M, %					15,0
10 Aktiv, %	15,0	15,0	15,0		
CHROMOXID	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
PHOSPHATLÖSUNG					
Monoaluminiumphosphat**	5,0	5,0	6,0	5,0	5,0
15 BRENNTEMPERATUR, °C (°F)	141 (285)	816 (1500)	816 (1500)	816 (1500)	816 (1500)
PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN					
20 Scheinbare (offene) Porosität, %	17,8	16,1	17,1	15,6	15,3
Rohdichte g/cm <sup>3</sup>	3,44	3,43	3,41	3,39	3,44
Rohdichte lb/ft	215	214	213	212	215
Bruchfestigkeit bei Raumtemperatur					
N/cm <sup>2</sup>	1898	3866	3023	4499	4218
25 (psi)	(2700)	(5500)	(4300)	(6400)	(6000)
Wollglasfaser-Korrosion, mm	0,80	0,68	0,69	0,94	0,76

- \* Kontinuierliche AZS-Kornverteilung, wie oben beschrieben  
 \*\* 50%ige wäßrige Lösung, 8,0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 32% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	5	6	7	F	G
35					
AZS*, %	55,0	55,0	55,0	70,0	55,0
TONERDE					
Tab-325 M, %					15,0
40 Aktiv, %	15,0	15,0	15,0		
CHROMOXID	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
PHOSPHATLÖSUNG					
Monochromphosphat**	5,0	5,0	5,0	4,5	5,0
45 BRENNTEMPERATUR, °C (°F)	816 (1500)	141 (285)	304 (580)	304 (580)	816 (1500)
PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN					
50 Scheinbare (offene) Porosität, %	17,0	14,8	17,8	16,4	16,9
Rohdichte g/cm <sup>3</sup>	3,39	3,48	3,41	3,48	3,41
Rohdichte lb/ft	212	217	213	217	213
Bruchfestigkeit bei Raumtemperatur					
N/cm <sup>2</sup>	3023	2039	1898	1265	3164
55 (psi)	(4300)	(2900)	(2700)	(1800)	(4500)
Wollfaserglas-Korrosion, mm	0,76	0,775	0,64	0,84	0,685

- \* Kontinuierliche AZS-Kornverteilung, wie oben beschrieben  
 \*\* 50%ige wäßrige Lösung, 9% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 32% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

60 Die in der Tabelle zusammengefaßten Ergebnisse zeigen, daß die bekannte Technik der Phosphatbindung auch bei den erfindungsgemäßen Mischungen angewendet werden kann, wodurch man einen Feuerfestkörper erzielt, der vergleichbare physikalische Eigenschaften und bessere Glaskorrosionsbeständigkeit aufweist als die ähnlichen keramisch gebundenen Körper, wie sie in Tabelle 1 angegeben sind. Baustellenversuche auf Ge-  
 65 brauchsverhalten zeigen für die erfindungsgemäßen phosphatgebundenen Mischungen ähnliche Ergebnisse.

## Beispiele 8 und 9

Bereitet wurden erfindungsgemäße Feuerfestmischungen, die kein Chromoxid enthielten (Beispiel 8 und 9) (s. Tabelle 3). Die Mischungen nach Beispiel 8 und Vergleichsbeispiel H wurden mit organischen Bindemitteln gemischt, verpreßt und bei einer Temperatur von 1585°C (2885°F) gebrannt. Die Mischung nach Beispiel 9 wurde mit Phosphat gebunden, verpreßt und bei 141°C (285°F) gebrannt. Die Eigenschaften der erhaltenen Feuerfesterzeugnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

	8	H	9	
AZS-KORN				
6 × 10 mesh, %	27,5	27,5	27,5	15
— 10 mesh, %	57,5	57,5	57,5	
TONERDE				
Cal-325 M, %		15,0		
Aktiv, %	15,0		15,0	20
ORGANISCHES BINDEMittel, %	5,0	5,0		
MONOALUMINIUM-PHOSPHAT*			4,5	
BRENNTemperatur, °C (°F)	1585 (2885)	1585 (2885)	141 (285)	25
PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN				
Scheinbare (offene) Porosität, %	8,4	16,7	15,2	
Rohdichte g/cm <sup>3</sup>	3,23	3,11	3,27	
Rohdichte lb/ft	202	194	204	30
Natron-Kalk-Glas-Korrosionsbeständigkeit, Metal Line Cut, mm,	0,49	0,68	0,51	

\* Dasselbe wie in Tabelle 2

Die Ergebnisse aus Tabelle 3 zeigen, daß die erfindungsgemäße Mischung, die aktive Tonerde enthält, jedoch kein Chromoxid, erheblich besser ist als die Mischung, die gebrannte, geringen Natrongehalt aufweisende Tonerde enthält, mit einer Teilchengröße von 44 µm (— 325 mesh) im Hinblick auf die Natron-Kalk-Glas-Korrosionsbeständigkeit.

## Patentansprüche

- Feuerfeste Mischung zur Herstellung von Feuerfesterzeugnissen, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen aus folgenden Komponenten besteht:
  - 40—85 Gew.-% Korn eines geschmolzenen Gemisches aus Ton-, Zirkon- und Kieselerde (AZS) und
  - 15—60 Gew.-% einer Komponente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus
    - aktiver Tonerde und
    - einem Gemisch aus aktiver Tonerde und Chromoxid, mit der Maßgabe, daß die aktive Tonerde in einer Menge von 10—20 Gew.-% und das Chromoxid in einer Menge von 0—40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die feuerfeste Mischung, vorliegen.
- Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das AZS-Korn eine Oxidanalyse von 32—42 Gew.-% ZrO<sub>2</sub>, 12—16,5 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, 45—49,5 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1—3 Gew.-% Na<sub>2</sub>O und bis zu 7 Gew.-% andere Bestandteile aufweist.
- Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das AZS-Korn eine kontinuierliche Korngrößenverteilung bzw. eine Korngrößenverteilung ohne Mittelkorn aufweist.
- Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie etwa 13—17 Gew.-% aktive Tonerde enthält.
- Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Tonerde eine Teilchengröße von etwa 4,0—0,5 µm aufweist.
- Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Chromoxid Pigmentqualität hat.
- Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0 Gew.-% Chromoxid enthält.
- Mischung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0 Gew.-% Chromoxid enthält.
- Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das geschmolzene AZS-Korn wenigstens zu 99 Gew.-% eine Teilchengröße von 4760 µm (— 4 Tyler mesh) aufweist.
- Geformter, keramisch gebundener feuerfester Gegenstand, hergestellt aus einer feuerfesten Mischung, dadurch gekennzeichnet, daß diese im wesentlichen aus folgenden Komponenten besteht:
  - 40—85 Gew.-% Korn eines geschmolzenen Gemisches aus Ton-, Zirkon- und Kieselerde (AZS) und



b) 15–60 Gew.-% einer Komponente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

(i) aktiver Tonerde und

(ii) einem Gemisch aus aktiver Tonerde und Chromoxid, mit der Maßgabe, daß die aktive Tonerde in einer Menge von 10–20 Gew.-% und das Chromoxid in einer Menge von 0–40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die feuerfeste Mischung, vorliegen.

11. Gegenstand nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das AZS-Korn eine Oxidanalyse von 32–42 Gew.-%  $ZrO_2$ , 12–16,5 Gew.-%  $SiO_2$ , 45–50 Gew.-%  $Al_2O_3$ , 1–3 Gew.-%  $Na_2O$  und bis zu 7 Gew.-% andere Bestandteile aufweist.

12. Gegenstand nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß er etwa 13–17 Gew.-% aktive Tonerde enthält.

13. Gegenstand nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Chromoxid Pigmentqualität aufweist.

14. Gegenstand nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß er 0 Gew.-% Chromoxid enthält.

15. Geformter, chemisch gebundener feuerfester Gegenstand, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einer Feuerfestmischung hergestellt wurde, die im wesentlichen aus folgenden Komponenten besteht:

a) 40–85 Gew.-% Korn eines geschmolzenen Gemisches aus Ton-, Zirkon- und Kieselerde (AZS) und

b) 15–60 Gew.-% einer Komponente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

(i) aktiver Tonerde und

(ii) einem Gemisch aus aktiver Tonerde und Chromoxid, mit der Maßgabe, daß die aktive Tonerde in einer Menge von 10–20 Gew.-% und das Chromoxid in einer Menge von 0–40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die feuerfeste Mischung, vorliegen.

16. Gegenstand nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das AZS-Korn eine Oxidanalyse von 32–42 Gew.-%  $ZrO_2$ , 12–16,5 Gew.-%  $SiO_2$ , 45–50 Gew.-%  $Al_2O_3$ , 1–3 Gew.-%  $Na_2O$  und bis zu 7 Gew.-% andere Bestandteile aufweist.

17. Gegenstand nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß er etwa 13–17 Gew.-% aktive Tonerde enthält.

18. Gegenstand nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Chromoxid Pigmentqualität aufweist.

19. Gegenstand nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß er 0 Gew.-% Chromoxid enthält.

20. Geformter, chemisch gebundener feuerfester Gegenstand, dadurch gekennzeichnet, daß er durch Kontaktierung der Feuerfestmischung nach Anspruch 1 mit etwa 4–6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, AZS plus aktive Tonerde plus Chromoxid, einer Monoaluminium- oder Monochromphosphatlösung, Formung der erhaltenen Mischung und Brennen der geformten Gemische bei einer Temperatur von ca. 141–816°C (285–1500°F) hergestellt wurde.

21. Feuerfeste Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen aus 55–85 Gew.-% der Komponente (a) und 15–45 Gew.-% der Komponente (b) besteht.

22. Keramisch gebundener feuerfester Gegenstand nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die feuerfeste Mischung im wesentlichen aus 55–85 Gew.-% der Komponente (a) und 15–45 Gew.-% der Komponente (b) besteht.

23. Chemisch gebundener feuerfester Gegenstand nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die feuerfeste Mischung im wesentlichen aus 55–85 Gew.-% der Komponente (a) und 15–45 Gew.-% der Komponente (b) besteht.

24. Chemisch gebundener feuerfester Gegenstand nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die feuerfeste Mischung im wesentlichen aus 55–85 Gew.-% der Komponente (a) und 15–45 Gew.-% der Komponente (b) besteht.